

**Título de la Tesis: “Isomerización de ácidos linoleicos conjugados empleando catalizadores heterogéneos”**

**Doctorado en Química**

**Autor: Eberhardt, Andrea Mariel**

**Directores: Dr. Daniel E. DAMIANI - Dra. María Alicia VOLPE**

## **Resumen**

En los últimos años, ha crecido el desarrollo de alimentos y suplementos alimenticios con propiedades específicas que inducen efectos benéficos sobre la salud humana. El ácido linoleico conjugado (CLA) es uno de estos productos. Si bien es posible encontrarlo naturalmente en algunos alimentos, para que su ingesta resulte terapéutica, se necesitaría aumentar el contenido de CLA de manera tecnológica. En la industria se obtiene CLA como suplemento dietario, mediante procesos cuestionados ecológicamente.

En la presente tesis se ha estudiado la reacción de isomerización de ácido linoleico para la obtención de CLA usando catalizadores heterogéneos. El objetivo principal es contribuir al desarrollo de un proceso industrial con características medioambiental y económicamente sustentables que resulte alternativo al actual.

La isomerización de ácido linoleico con catalizadores de metales de transición soportados no solo conduce a la formación de CLA, también se obtienen productos hidrogenados e isómeros no conjugados. La actividad catalítica y la selectividad dependen del metal de transición y de las condiciones operativas durante la reacción.

En este trabajo, principalmente se sintetizaron y caracterizaron catalizadores de Ru soportados sobre  $Al_2O_3$ , MgO y formulaciones de estos mismos catalizadores modificadas con carbonato de calcio. En reacción, se analizó la influencia de los siguientes parámetros operacionales sobre la actividad y la selectividad: disponibilidad de hidrógeno en el medio, temperatura y naturaleza del solvente (prótico o aprótico) También se analizó el efecto del tratamiento del catalizador previo a la reacción de isomerización.

**Título de la Tesis: “Isomerización de ácidos linoleicos conjugados empleando catalizadores heterogéneos”**

**Doctorado en Química**

**Autor: Eberhardt, Andrea Mariel**

**Directores: Dr. Daniel E. DAMIANI - Dra. María Alicia VOLPE**

---

La actividad de los catalizadores resultó influenciada por la naturaleza del soporte. Los catalizadores de Ru soportados sobre MgO presentaron mejor desempeño que los soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A su vez, un aumento en la basicidad de los primeros mediante el agregado de carbonato de calcio condujo a un incremento en la actividad catalítica. No se observan diferencias significativas entre las distintas formulaciones respecto a la selectividad hacia CLA.

En cuanto a los parámetros operacionales, la disponibilidad de hidrógeno en el medio de reacción resultó ser un factor condicionante de la selectividad hacia CLA. Una concentración alta de hidrógeno, ya sea aportado desde una fase gaseosa o cedido mediante transferencia por un solvente prótico, conlleva a un aumento de productos hidrogenados.

A partir de los resultados obtenidos para la isomerización de ácido linoleico, se llevaron a cabo reacciones utilizando como sustrato aceite de girasol. Tanto el catalizador soportado sobre MgO como la formulación modificada con carbonato de calcio y la utilización de un solvente prótico condujeron a un incremento de la concentración de CLA en el aceite.

Los ensayos de reúso indican que la incorporación de carbonato de calcio como modificador catalítico al catalizador de Ru/MgO resulta fundamental para la separación del catalizador del medio de reacción.

Por último, la obtención de CLA a partir de ácido linoleico o su enriquecimiento en aceite de girasol empleando catalizadores de Ru soportados serían factibles de implementar en un proceso a mayor escala.

**Título de la Tesis: “Isomerización de ácidos linoleicos conjugados empleando catalizadores heterogéneos”**

**Doctorado en Química**

**Autor: Eberhardt, Andrea Mariel**

**Directores: Dr. Daniel E. DAMIANI - Dra. María Alicia VOLPE**

### **Abstract**

In recent years, there has been increased development of food and supplements with specific properties that induce beneficial effects on human's health. Conjugated linoleic acid (CLA) is one of these products. Although it is naturally found in some food, therapeutic intake would be reached if CLA content in food products is increased by a technological process. In industry, CLA can be obtained as a dietary supplement using procedures that are not ecologically acceptable.

This thesis focuses on the isomerisation of linoleic acid reaction to obtain CLA using heterogeneous catalysts. The main objective is to contribute to the development of a sustainable industrial process as an alternative to the current one.

The heterogeneously catalyzed isomerisation reaction of linoleic acid over transition metal catalysts does not only lead to CLA formation, but also to the production of hydrogenated compounds and non-conjugated isomers. Catalytic activity and selectivities depends on specific transition metal and reaction's condition.

Supported Ru catalysts over  $Al_2O_3$ , MgO and modified formulations of these catalysts by calcium carbonate were synthesized and characterized. Effects of several parameters such as hydrogen concentration, reaction temperature and solvent (protic or non-protic) on the activity and selectivity were investigated.

**Título de la Tesis: “Isomerización de ácidos linoleicos conjugados empleando catalizadores heterogéneos”**

**Doctorado en Química**

**Autor: Eberhardt, Andrea Mariel**

**Directores: Dr. Daniel E. DAMIANI - Dra. María Alicia VOLPE**

Catalyst activity was influenced by support nature. Ru catalysts supported on MgO exhibited a better performance than those supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Also, an increase of Ru/MgO basicity by adding calcium carbonate led to an increased catalytic activity. No significant differences in CLA selectivity were observed between different formulations.

Hydrogen availability was a conditioning factor toward CLA selectivity. A high concentration of hydrogen causes an increase of hydrogenated products.

Further reactions were carried out using sunflower oil as substrate. Both the MgO supported catalyst as the modified formulation by calcium carbonate and a protic solvent resulted in an increase of CLA's concentration in sunflower oil.

Assays of reused catalysts indicate that calcium carbonate added as Ru/MgO catalytic modifier has a definite influence on catalyst separation from reaction medium.

Finally, the production of CLA from linoleic acid or by enrichment of sunflower oil using Ru supported catalysts could be performed on a larger scale process.